

PATENT ABSTRACT OF JAPAN

Patent Publication No. : JP S 57-18175 B

Date of publication of application: 1982. 4. 15

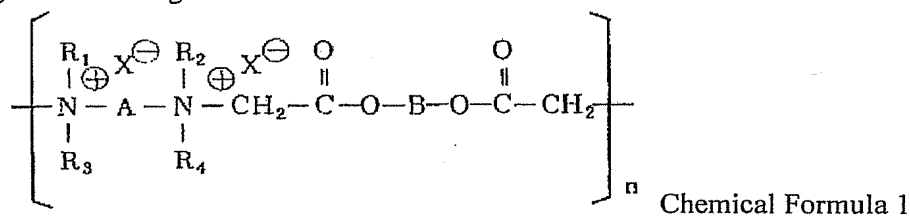
Application No. : JP S 48-32837

Date of filing : 1973. 3. 22

(54) Title: An antistatic treated photosensitive material

(57) Abstract:

Claim 1: An antistatic treated photosensitive material, comprising a compound represented by the following Chemical Formula 1:



wherein

A and B represents linear or branched alkylene, xylylene, or cyclohexylene, respectively, and the linear or branched alkylene may comprise double bond, triple bond or $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ in the alkylene unit;

R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 represent low alkyl, or R_1 and R_3 and R_2 and R_4 are connected each other to produce hetero ring containing nitrogen;

X represents anion; and

n represents an integer of about 20 – 50, and y represents an integer of 1 -20.

⑫特許公報(B2)

昭57-18175

⑤ Int.Cl.³
G 03 C 1/82
C 09 K 3/16

識別記号

106

庁内整理番号

7124-2H
6561-4H

②④公告 昭和57年(1982)4月15日

発明の数 1

(全6頁)

1

⑤4帯電防止された写真感光材料

②1特 願 昭48-32837

②2出 願 昭48(1973)3月22日

公 開 昭49-121523

④3昭49(1974)11月20日

⑦2発 明 者 辻延雄

南足柄市中沼 210 番地富士写真フ
イルム株式会社内

⑦2発 明 者 稲山隆之

南足柄市中沼 210 番地富士写真フ
イルム株式会社内

⑦2発 明 者 鳥谷逸樹

南足柄市中沼 210 番地富士写真フ
イルム株式会社内

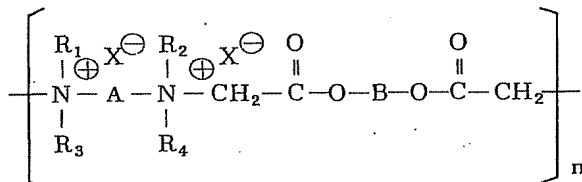
⑦1出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼 210 番地

⑦4代 理 人 弁理士 深沢敏男

⑤7特許請求の範囲

1 下記の一般式で示される化合物を含有する表面層を有することを特徴とする帯電防止された写真感光材料。



式中、AおよびBは各々直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン、キシリレンまたはシクロヘキシレンを表わし、直鎖もしくは分岐鎖のアルキレンはアルキレン中に二重結合、三重結合もしくは
 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ を有していてもよい。R₁、R₂、R₃およびR₄は各々低級アルキル基を表わすかまたはR₁とR₂及び1又はR₃とR₄が結合して含窒素複素環と形成していてもよい。Xはアニオン、nは20~50の整数、

2

yは1~20の整数を表わす。

発明の詳細な説明

本発明は、帯電防止された写真フィルムに関するもので、少なくとも1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層と、少なくとも1つの帯電防止層を設けたものからなる帯電防止された写真感光材料に関するものである。

写真フィルムの製造および使用に際しては、静電荷が蓄積される傾向があり、この静電荷の蓄積は多くの障害を引き起す。この帯電は、例えば製造工程においては写真フィルムとローラーとの接触部あるいは写真フィルムの巻取、巻戻し工程中での支持体面と乳剤面の摩擦、剝離をうけることにより生じ、又使用に際しては、フィルムが接着を起す程の高湿度にさらされた場合の支持体と乳剤面との剝離、又映画用カメラ、X-レイフィルムの自動現像機等が用いられる場合にも発生する。そして、これらの蓄積された静電荷が放電する際に、フィルムが感光し、現像処理後、シミ状、樹枝上、羽毛状等の不規則なスタチックマークを生じ写真フィルムの商品価値を著しく失わしめるものである。これらのスタチックマークは現像するまでその存在がわからないので、非常に厄介な問題の1つである。また、これらの蓄積された静電荷はフィルム表面への塵埃の付着を招き、塗布時の不均一故障など二次的な故障を発生させる原因になる。又、全てのフィルム支持体は、疎水性であるために静電荷の蓄積が大であるからそのスタチックマークの発生は、処理速度、乳剤感度の上昇につれて増加し、著しく悪影響を及ぼすようになる。

写真フィルムの帯電を防止するために、従来、種々の物質が使用されている。これらの物質は、イオン性の導電性物質あるいは吸湿性物質であつて、フィルムに導電性を与えて、電荷の蓄積による放電が起る前に電荷をすみやかに逸散せしめる方法がしばしば用いられてきた。使用に当つては、

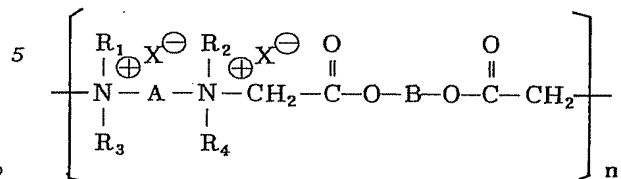
3

これらの物質の単独使用あるいは併用することもある。これらは、写真フィルム支持体に直接帯電防止性を与えるためには、かような物質を支持体である高分子物質に直接配合するか、あるいは支持体表面に塗布する方法が知られている。後者の場合は帯電防止剤を単独であるいはゼラチン、ポリビニルアルコール、セルロースアセテート等の高分子物質と混合して塗布する方法が用いられる。帯電防止剤は支持体上に設けられる感光性乳剤層のほか非感光性の補助層（例えば、バツキング層、ハレーション防止層、中間層、保護層等）の中に添加することができる。あるいは現像されたフィルムの取扱い中における塵埃の付着を防止するのに現像枝フィルムに塗布する方法もある。ところで公知の帯電防止剤は、高感度の乳剤層を有する感光材料の場合、特に低湿度の条件において満足すべき効果を示すものが少なく、あるいは経時による帯電防止効果の低下、高温、高湿条件における接着故障などを伴うことが多く、また写真性にも悪影響を及ぼす場合があり、写真感光材料への適用が困難であつた。したがつて各種異なる帯電防止剤を写真感光材料に適用する試みがなされてきた。

本発明の目的は、写真特性に悪影響を与えずとなく、著しく帯電防止された写真感光材料を得るために好適な帯電防止剤を提供することである。

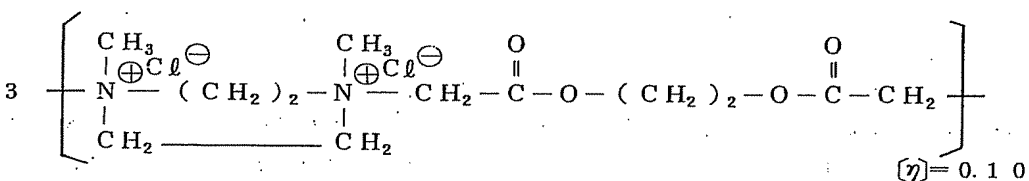
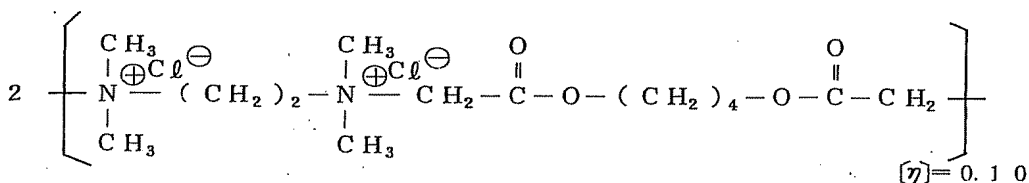
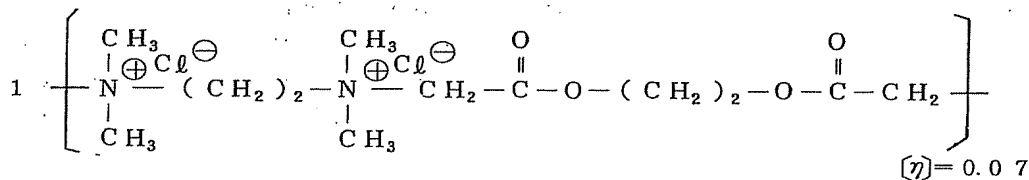
4

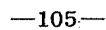
本発明者は下記の一般式で示される化合物を写真感光材料の表面積に含有させることによつて良好な帯電防止効果が得られることを見出した。

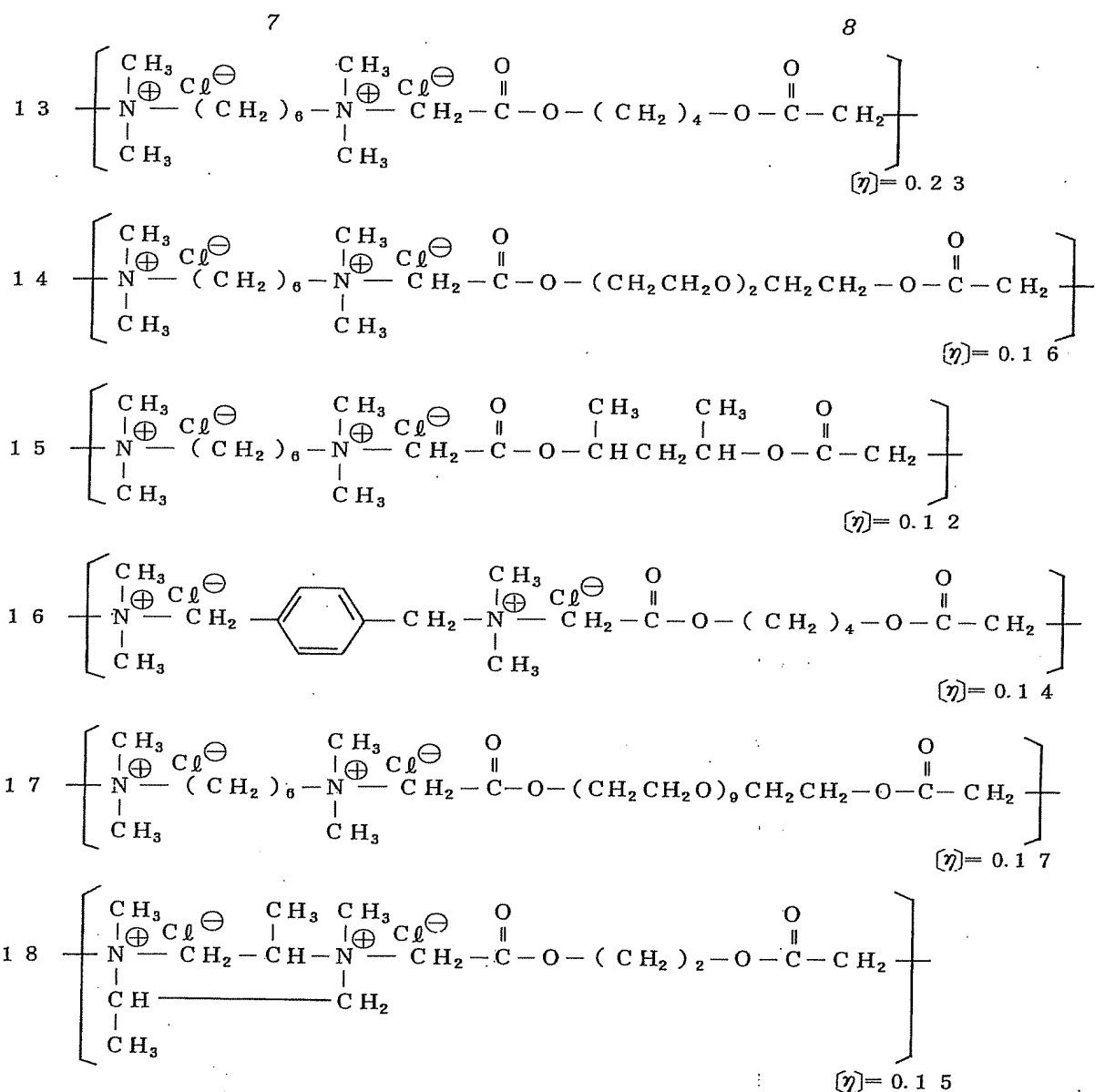


式中、AおよびBは各々直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン、キシリレンまたはシクロヘキシレンを表わし、直鎖もしくは分岐鎖のアルキレンはアルキレン中に二重結合、三重結合もしくは $-(CH_2CH_2O)_y-CH_2-CH_2-$ を有していてもよい。R₁、R₂、R₃およびR₄は各々低級アルキル基を表わすかまたはR₁とR₂及びR₃とR₄が結合して含窒素複素環を形成していてもよい。Xはアニオン、nは約20～50の整数、yは1～20の整数を表わす。なお、Xで示されるアニオンは正に荷電した窒素原子と対になるアニオンであれば特に限定されるものではない。特に好ましいのはハロゲンである。

本発明に用いられる化合物の具体例として、例えば下記のもの挙げられる。なお、極限粘度[η]は、改良オストワルド粘度計を用いて、24.7 ± 0.02℃において0.05MのNaCl水溶液中で測定した値である。

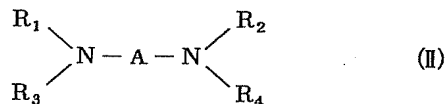






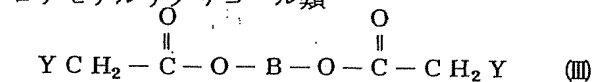
本発明によれば、フィルムをカメラに装填したり、現像処理に当り、パトローネからフィルムを取り出したりする場合に発生するスタツクマークを、低湿度においても有効に防止し、しかも帯電防止効果は経時によつて低下しない。更に感度、ガンマ、カプリ等の写真性能には悪影響を及ぼさなかつた。

次に本発明に使用される化合物は式(II)で示されるジアミン類



(ここでR₁, R₂, R₃, R₄及びAは前述の定義

に同じである)と、式(III)で表わされるビス-(ハロアセチル)グリコール類



ここでYはハロゲンを表わし、Bは前述の定義に同じである、

とを反応させることによつて合成される。

化合物(II)の例としては、1,4-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N',N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルキシレンジアミン

9

及びその他の類似化合物が挙げられる。化合物(III)の例としては、ビスー(クロロアセチル)エチレングリコール、ビスー(クロロアセチル)-1, 4-ブタンジオール、ビスー(クロロアセチル)-1, 3-プロパンジオール、ビスー(クロロアセチル)-1, 10-デカンジオール、ビスー(クロロアセチル)-シクロヘキサジオール、ビスー(クロロアセチル)-キシレングリコール、ビスー(クロロアセチル)-ブテンジオール、ビスー(クロロアセチル)ポリエチレングリコール及びその他の類似化合物が挙げられる。合成法の詳細は、ドイツ公開特許(OLS)2,044,024号に記述されている。

次に合成法の1例を挙げる。

合成例—ベンゼン100ml中に1, 4-ジメチルピペラジン11.5gを溶解し、この溶液にビスー(クロロアセチル)-エチレングリコール25.5gを加えて攪拌しながら加熱した。約10分後、白色の粘性物質が沈澱し始め、溶液の粘度が高まってくるために、攪拌が非常に困難になつてくる。約30分で反応は完結した。冷却後、沈澱物を溶媒から分離してメタノールに溶かし、この溶液をエーテル中に滴下して再沈澱物を得た。こうして得られた精製物は、白色で強い吸湿性のある重合体であつた。収量25.5g、 $[\eta]=0.10$ 。

本発明に用いられる化合物の量は、使用する写真フィルムの種類、形態又は塗布方式等により異なるが一般には写真フィルムの1平方メートル当り、0.01~1.0g存在せしめるのがよく、特に0.03~0.4gが望ましい。

本発明に用いられる化合物を写真フィルムに適用するに当つては、水、有機溶媒又は、これらの混合溶媒を用いて溶解後、写真フィルムの支持体や乳剤層の表面に噴霧、塗布あるいは前記化合物の溶液中に浸漬して乾燥すればよい。又、ゼラチン、ポリビニルアルコール、セルロースアセテートフタレート、セルロースアセテート等のバインダーと共に用いて帯電防止層としてもよい。帯電防止層には硬化剤、すべり剤、マツト剤、アンチハレーション防止染料等各種の目的のための添加剤を含有させてもよい。

本発明化合物を適用しうるフィルム支持体には、例えば、ポリエチレンのようなポリオレフィン、

10

ポリスチレン、セルローストリアセテートのようなセルロースエステル、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル等のフィルム若しくはバライタ紙、合成紙又は紙等の両面をこれらの物質で被膜したシートからなる支持体及びその類似物等が含まれる。

次に本発明の効用を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、帯電防止能の判定は、表面抵抗率及びスタチツクマーク発生の測定によつた。

表面抵抗率は、試験片を電極間隔0.14cm、長さ10cmの真鍮製電極(試験片と接する部分は、ステンレス使用)に挟み、タケダ理研製絶縁計(MM-V-M型)で1分値を測定した。スタチツクマーク発生試験は、ゴムシート状に、未露光フィルムの帯電防止剤を含む表面を下向きにしておき、上からゴムローラーで圧着後剝離することによりスタチツクマークを生ぜしめる方法によつた。測定条件は、表面抵抗率は、23℃、65%RH、スタチツクマーク発生試験は23℃、30%RHである。尚、試験片の調湿は前記条件で1昼夜行なつた。

また、スタチツクマークの発生の程度を評価するために、各サンプルを次の組成の現像液を用いて20℃で5分間現像した。

現像液組成

N-メチル-p-アミノフェノール	
硫酸塩	4g
無水亜硫酸ソーダ	60g
ハイドロキノン	10g
炭酸ソーダ(1水塩)	53g
臭化カリ	25g
水を加えて	1ℓ

スタチツクマークの評価は次の5段階の規準に従つた。

- A: スタチツクマークの発生が認められない。
- B: スタチツクマークが少し発生する。
- C: スタチツクマークが相当発生する。
- D: スタチツクマークが著しく発生する。
- E: スタチツクマークが全面に発生する。

実施例 1.

ポリエチレンテレフタレートフィルムの一の方に、下記組成の帯電防止液を塗布し、その反対面に、ゼラチン9%、ハロゲン化銀9%を含む間

11

接レントゲン写真用乳剤を塗布した。

帯電防止液	I	II
本発明化合物	0.010g	0.017g
セルローストリアセテート	0.34g	0.34g
溶 剤※	105g	105g

※ 塩化エチレン：メタノール：4塩化エタン：フエノールの70：8：8：2の混合物

処理フィルムのバツク面の表面抵抗率、及びスタチツクマークの発生状況を示す。

表 1

帯電防止剤	帯電防止液	表面抵抗率 (Ω)	スタチツクマーク
本発明化合物 (1)	I	4×10^{11}	A
	II	2×10^{11}	A
" (4)	I	6×10^{11}	A~B
	II	4×10^{11}	A
" (6)	I	4×10^{11}	A
	II	3×10^{11}	A
" (13)	I	8×10^{11}	A~B
	II	4×10^{11}	A
ブランク	—	1×10^{16} 以上	E

本発明化合物を使用することにより、表面抵抗

12

率が著しく低下し、スタチツクマーク発生が大巾に抑制された。他方、未処理フィルムでは、全面にスタチツクマークが発生した。

実施例 2.

5 セルローストリアセテートフィルム的一方の面に、下記組成の帯電防止液を塗布し、その反対面に間接レントゲン用乳剤を塗布した。

帯電防止液組成

本発明化合物	0.3g
メタノール	80ml
アセトン	20ml

10 処理フィルムのバツク面の表面抵抗率、及びスタチツクマークの発生状況を表2に示す。

表 2

帯電防止液	表面抵抗率 (Ω)	スタチツクマーク
本発明化合物(1)	2×10^{11}	A
" (6)	3×10^{11}	A
" (13)	1×10^{11}	A
ブランク	1×10^{16} 以上	E

15 本発明による化合物を使用したフィルムでは、
20 スタチツクマークが発生しないが、未処理フィルムではスタチツクマークが全面に発生した。